

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 548**

51 Int. Cl.:

C08G 69/16 (2006.01)
C08F 2/14 (2006.01)
C08F 2/01 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)
B01J 4/00 (2006.01)
C08G 69/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.02.2010 PCT/EP2010/051146**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.08.2010 WO10086433**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2010 E 10701553 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2391668**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de polímeros así como reactor para la realización del procedimiento**

30 Prioridad:

02.02.2009 EP 09151847

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.10.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**ABBOUD, MOHAMMED;
DESBOIS, PHILIPPE;
GMÄHLE, NORBERT;
RÖMER, HERBERT;
KREBS, THILO y
LÖSCH, DENNIS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 637 548 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de polímeros así como reactor para la realización del procedimiento

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de polímeros a partir de monómeros y/u oligómeros, en el que un líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros se introduce gota a gota en una fase líquida continua en un reactor, en el que la fase líquida continua no es miscible con el líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros, y los monómeros y/u oligómeros reaccionan en la fase líquida continua para dar el polímero. La invención se refiere además a un reactor para la realización del procedimiento y a un uso del procedimiento y reactor.

10 La preparación de polímeros a partir de monómeros y/u oligómeros puede realizarse de manera diversa. Así es posible, por ejemplo, para la preparación de perlas de polímero preparar éstas mediante una denominada polimerización en gotas. En general, para la polimerización en gotas se pulveriza el monómero líquido en una fase gaseosa, de manera que se forman gotas individuales. En las gotas reacciona el monómero para dar el polímero y se forman perlas de polímero individuales. Sin embargo es un inconveniente de este procedimiento que el tiempo de caída de las gotas en la fase gaseosa permita solo reacciones rápidas. Según esto se trata, por ejemplo, de la polimerización de ácido acrílico para dar superabsorbentes.

15 Además de la pulverización del monómero líquido es también posible añadir gota a gota los monómeros líquidos en un líquido no miscibles con éstos. Esto se conoce, por ejemplo, para la preparación de polimetacrilato por el documento DE-A 30 09 812 o para la preparación de copolímeros de estireno/divinilbenceno por el documento EP-A 0 173 518. La formación de gotas del monómero líquido se realiza a este respecto en cada caso directamente en el líquido. Sin embargo, un inconveniente de la generación de gotas en la fase líquida continua es que ésta está limitada a gotas grandes y un control para determinar el tamaño de gota es posible solo de manera reducida. Otro inconveniente de la generación de gotas en la fase continua es que a temperaturas más altas existe el riesgo de obstrucción de la boquilla.

25 El objetivo de la presente invención es facilitar un procedimiento para la preparación de polímeros a partir de monómeros y/u oligómeros, que permite la preparación de partículas de polímero en tamaño discrecional.

30 Se soluciona el objetivo mediante un procedimiento para la preparación de polímeros a partir de monómeros y/u oligómeros, en el que un líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros se introduce gota a gota en una fase líquida continua en un reactor, en el que la fase líquida continua no es miscible con el líquido que contienen los monómeros y/u oligómeros, y los monómeros y/u oligómeros reaccionan en la fase líquida continua para dar el polímero. El líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros se conforma fuera de la fase líquida continua para dar gotas, que se incorporan a continuación en la fase líquida continua.

35 El procedimiento de acuerdo con la invención permite usar cualquier dispositivo discrecional para la generación de gotas en la fase gaseosa. Mediante esto es posible ajustar de manera discrecional el tamaño de las gotas. Otra ventaja de la generación de las gotas en la fase gaseosa es que el líquido que va a gotearse en el dispositivo para la generación de las gotas no tiene ningún contacto con una fase líquida caliente y así no existe o existe solo un riesgo muy bajo de obstrucción de las boquillas. Además pueden distribuirse las gotas de manera óptima en la fase líquida y puede aprovecharse mejor el volumen de reacción disponible.

40 Otra ventaja de la formación de las gotas fuera de la fase líquida continua es que la formación de las gotas puede realizarse a una temperatura por debajo de la temperatura de iniciación de la reacción y la reacción comienza solo en la fase líquida continua. A diferencia de esto, en el caso de una formación de las gotas en la fase líquida continua, tal como se conoce ésta por el estado de la técnica, puede producirse ya una reacción en el distribuidor de gotas, de manera que es posible una obstrucción de las boquillas individuales para la generación de gotas mediante polimerización del monómero.

45 El reactor, en el que se realiza la reacción, está configurado como reactor tubular, tal como se define en particular en las reivindicaciones 10 a 13. El tubo del reactor tubular es a este respecto habitualmente un tubo de flujo, por el que fluye la fase líquida continua.

50 Mediante la elección de un líquido adecuado para la fase líquida continua se evita que las gotas individuales se aglomeren en la superficie de la fase líquida continua. Para ello es ventajoso en particular cuando la fase líquida continua presenta una baja tensión superficial, de modo que las gotas que chocan contra la superficie de la fase líquida continua inmediatamente se zambullen en la fase líquida continua.

En una primera forma de realización fluyen las gotas del líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros y la fase líquida continua en contracorriente. Para que las gotas del líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros y la fase líquida continua fluyan en contracorriente, es necesario que sobre las gotas se aplique una fuerza motriz para

5 el flujo. Ésta puede ser por ejemplo la fuerza de gravedad y el movimiento de las gotas puede realizarse mediante hundimiento en la fase líquida continua. En este caso debe seleccionarse la velocidad de la fase líquida continua de modo que las gotas que se hunden en la fase líquida continua no se arrastran con la fase líquida continua. Mediante una contracorriente de las gotas a partir del líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros y la fase líquida continua puede conseguirse en espacio constructivo relativamente corto un tiempo de permanencia comparativamente alto.

10 Sin embargo se prefiere que las gotas del líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros y la fase líquida continua fluyan en corriente directa. En este caso, las gotas del líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros se arrastran por la fase líquida continua. Esto tiene además la ventaja de que la forma del tubo de flujo en el que se realiza la reacción puede configurarse de manera variable. Así es posible, por ejemplo, configurar el tubo por el que fluye el líquido continuo en forma de meandro para reducir la altura de construcción. También es posible configurar el tubo, por ejemplo, en forma de espiral. También es concebible cualquier otra geometría discrecional del tubo de flujo, en el que fluye la fase líquida continua con las gotas del líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros. Debido a las geometrías variables del tubo de flujo pueden realizarse tiempos de permanencia discrecionales mediante distintas longitudes del tubo. Además pueden realizarse distintos tiempos de permanencia también debido a que se adapta la velocidad de flujo de la fase líquida continua.

20 La alimentación de la fase líquida continua en el reactor configurado como tubo de flujo se realiza preferentemente por debajo de los medios, con los que el líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros se introduce gota a gota. La alimentación puede encontrarse a este respecto por encima del nivel del líquido de la fase líquida continua o a la altura del nivel del líquido de la fase líquida continua. También es concebible una posición por debajo de la superficie de la fase líquida continua. Se prefiere, sin embargo, una disposición por encima de la superficie de la fase líquida continua o a la altura de la superficie de la fase líquida continua.

25 Antes de que el líquido se separe de nuevo del tubo de flujo que sirve como reactor, se extraen las partículas de polímero que se han formado mediante reacción de los monómeros y/u oligómeros contenidos en las gotas. La separación se realiza a este respecto por ejemplo mediante una separación de sólido/líquido discrecional conocida por el experto. La separación de sólido/líquido puede realizarse, por ejemplo, mediante filtros, tamices, centrífugas adecuados o también por ejemplo mediante un hidrociclón. Cuando se usan filtros para la separación, son adecuados por ejemplo filtros de banda o filtro rotativo a presión. Además es adecuada por ejemplo también una centrífuga de empuje.

30 Cuando se usa un filtro para la separación de las partículas de polímero, se realiza la filtración en particular en la preparación de poliamidas a una temperatura de más de 80 °C, dado que en caso contrario precipita caprolactama y puede obstruirse el filtro.

35 Para separar la fase líquida continua, por ejemplo el aceite blanco de las partículas de polímero tras la filtración, se lavan preferentemente las partículas de polímero. Como líquido de lavado es adecuado por ejemplo acetato de butilo.

40 Tras la separación de las partículas de sólido se conduce la fase líquida de nuevo a través de la alimentación al reactor. Para evitar que actúen fuerzas de cizallamiento sobre las gotas o las partículas de polímero preparadas a partir de las gotas, están colocados medios, con los que se mueve la fase líquida continua, por ejemplo bombas, fuera del reactor que sirve como tubo de flujo. Las bombas pueden estar dispuestas, por ejemplo, directamente delante de la alimentación o directamente tras la separación de sólido/líquido. Sin embargo es también posible colocar la bomba en cualquier otra posición discrecional en la conducción de conexión entre el sitio de extracción de la fase líquida continua y la alimentación de la fase líquida continua en el reactor.

45 Como alternativa a una fase líquida continua que fluye, ya sea en corriente directa o en contracorriente con respecto a las gotas a partir del líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros, es posible también que la fase líquida continua no fluya. En este caso es necesario sin embargo que el reactor esté configurado como tubo vertical o como columna, para que las gotas no puedan hundirse hacia abajo en el líquido que no fluye debido a la fuerza de la gravedad. En este caso, el reactor presenta una alimentación, mediante la que puede complementarse líquido, que se descarga por ejemplo mediante evaporación o mediante la extracción de las partículas de polímero preparadas.

50 Dado que la reacción de los monómeros y/u oligómeros para dar los polímeros se realiza generalmente a temperatura elevada, se prefiere calentar la fase líquida continua. Para ello es posible, por ejemplo, configurar el reactor con un revestimiento doble como pared y calentarlo a través del revestimiento doble. Para ello se hace fluir por el revestimiento doble un medio de calentamiento. Como alternativa es concebible también cualquier otro tipo discrecional de calentamiento. Así es posible, por ejemplo, también calentar eléctricamente el revestimiento doble usando elementos de calefacción adecuados. También es concebible que en el tubo estén alojados elementos de calefacción que calientan la fase líquida continua. La temperatura, hasta la que se calienta la fase líquida continua depende, a este respecto, de la reacción realizada en el reactor.

En comparación con una polimerización en gotas en la fase gaseosa es más grande el tiempo de permanencia en el líquido. Por consiguiente pueden realizarse también reacciones que discurran menos rápidamente. En comparación con los procedimientos de polimerización clásicos, por ejemplo polimerización en solución, polimerización con precipitación, polimerización en masa, polimerización en suspensión, polimerización en emulsión, que se realizan por ejemplo en un recipiente agitador o un reactor tubular, son estas reacciones sin embargo todavía muy rápidas. Mediante la gran superficie específica de las gotas pueden controlarse altas entalpías, de manera que son posibles una alta cinética de reacción, un gran tono térmico y un alto contenido en sólidos. Debido a la gran superficie específica de las gotas se impide un sobrecalentamiento o fuga de la reacción.

Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es que no es necesario usar agentes adicionales, mediante los cuales se evite una coalescencia de gotas. Tales agentes son por ejemplo tensioactivos, con los que se reduce la tensión superficial.

La generación de las gotas a partir del líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros puede realizarse de cualquier modo discrecional, conocido por el experto. Habitualmente se usan procedimientos para la generación de gotas, mediante los cuales se generan gotas en la fase gaseosa. Los procedimientos adecuados son por ejemplo boquillas o también perforaciones en una placa de formación de gotas, tal como se reivindican en la reivindicación 4. Cuando se usan boquillas, es adecuada cualquier forma de boquilla discrecional, mediante la cual se generan gotas.

Para la generación de las gotas pueden usarse por ejemplo una o varias boquillas pulverizadoras. A este respecto es posible usar cualquier boquilla pulverizadora discrecional, conocida por el experto. A las boquillas pulverizadoras de este tipo puede alimentarse el líquido que va a pulverizarse con presión. La división del líquido que va a pulverizarse en gotas individuales se realiza a este respecto, por ejemplo, debido a que tras alcanzar una velocidad mínima predeterminada se distiende el líquido en el orificio de la boquilla. También es posible usar boquillas de una sola sustancia, por ejemplo boquillas ranuradas o boquillas de cono lleno.

Se prefiere especialmente el uso de boquillas de cono lleno. Entre éstas se prefieren especialmente aquéllas con un ángulo de abertura del cono pulverizador de 60° a 180° . En particular se prefieren boquillas de cono lleno con un ángulo de abertura en el intervalo de 90° a 120° . El diámetro de gota que se ajusta en la pulverización se encuentra preferentemente en el intervalo de 10 a 1000 μm , preferentemente en el intervalo de 50 a 500 μm , en particular en el intervalo de 100 a 200 μm . El diámetro de gota puede determinarse según procedimientos conocidos por el experto, por ejemplo dispersión de luz, o por medio de líneas características que pueden obtenerse por parte del fabricante de boquillas. El caudal de cada boquilla pulverizadora usada individual se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,1 a 10 m^3/h , en particular en el intervalo de 0,5 a 5 m^3/h .

Como alternativa al uso de boquillas pulverizadoras es también posible usar dispositivos en los que pueda caer libremente el líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros en forma de gotas monodispersas. Un dispositivo de este tipo se ha descrito por ejemplo en el documento US 5.269.980. Además es posible también una generación de gotas mediante desintegración por chorro laminar, por ejemplo tal como se describe en Rev. Sci. Instr. 38(1966) 502.

El uso de una placa de formación de gotas con perforaciones es adecuada en particular para líquidos viscosos. El tamaño de las perforaciones se selecciona entonces de modo que no salga un chorro de líquido por las perforaciones, sino gotas individuales. Para ello se encuentra por encima de la placa de formación de gotas una reserva de líquido, que contiene el líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros. Desde la reserva de líquido se escurre líquido a través de las perforaciones en la placa de formación de gotas y gotea desde ésta en la fase líquida continua.

Igualmente es adecuado la generación de las gotas mediante boquillas de estiraje neumáticas, rotación, corte de un chorro o boquillas con microválvulas que pueden accionarse rápidamente.

En la generación de gotas en una boquilla de estiraje neumática se acelera un chorro de líquido junto con un flujo de gas mediante un diafragma. A través de la cantidad de gas usada puede verse influido el diámetro del chorro de líquido y con ello también el diámetro de gota.

En la generación de gotas mediante rotación sale el líquido por las aberturas de un disco giratorio. Mediante la fuerza centrífuga que actúa sobre el líquido se arrancan gotas de tamaño definido. Cuando las gotas se generan mediante corte de un chorro, entonces puede cortarse por ejemplo un líquido que sale de una abertura o boquilla con una cuchilla giratoria en segmentos definidos. A este respecto forma cada segmento a continuación una gota.

Con el uso de boquillas con microválvulas se generan directamente gotas con volumen de líquido definido.

Cuando el líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros se dosifica por al menos una perforación en una placa de formación de gotas con formación de gotas, es ventajoso desplazar la placa de formación de gotas o el

líquido en oscilaciones, de manera que en el lado inferior de la placa de formación de gotas se genera por perforación una cadena de gotas monodispersa de manera ideal. Sin embargo se prefiere no excitar la placa de formación de gotas.

5 El número y el tamaño de las perforaciones en la placa de formación de gotas se seleccionan de acuerdo con la capacidad y el tamaño de gota deseados. El diámetro de gota asciende a este respecto habitualmente a 1,9 veces el diámetro de la perforación. Según esto ha de tenerse en cuenta que el líquido que va a gotearse no salga demasiado rápido por la perforación o que la pérdida de presión a través de la perforación no sea demasiado grande. En caso contrario el líquido no gotea, sino que el chorro de líquido se divide como consecuencia de la alta energía cinética, es decir se pulveriza. El índice de Reynold con respecto al caudal por perforación y el diámetro de perforación es preferentemente <2000, más preferentemente <1600, de manera especialmente preferente <1400 y de manera muy especialmente preferente <1200.

15 Las placas de formación de gotas usadas para el procedimiento de acuerdo con la invención presentan al menos una, preferentemente al menos 10 y en particular al menos 50 hasta 10.000, preferentemente hasta 5000 y en particular hasta 1000 perforaciones, estando distribuidas las perforaciones ventajosamente de manera uniforme por la placa de formación de gotas. La distribución se realiza a este respecto preferentemente en la denominada división triangular, en la que en cada caso tres perforaciones forman las esquinas de un triángulo equilátero.

La distancia de las perforaciones se encuentra preferentemente en el intervalo de 1 a 50 mm, de manera especialmente preferente en el intervalo de 2,5 a 20 mm y en particular en el intervalo de 5 a 10 mm.

20 Independientemente del tipo de medios usados para la generación de gotas, la distancia entre los medios para la generación de gotas y la fase líquida continua se encuentra preferentemente en el intervalo de 20 a 500 mm, más preferentemente en el intervalo de 30 a 200 mm y en particular en el intervalo de 50 a 150 mm.

25 Dependiendo del medio usado para la generación de gotas así como de la viscosidad del líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros puede verse influido el tamaño de la gota. La viscosidad del líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros puede ajustarse a este respecto, por ejemplo, usando disolventes, en los que se dispersan los monómeros y/u oligómeros. Sin embargo se prefiere usar un líquido que contenga solo monómeros y/u oligómeros y ningún disolvente. Esto tiene la ventaja de que tras finalizar la reacción no debe separarse ningún disolvente adicional de la fase líquida continua o del polímero generado. Cuando los monómeros y/u oligómeros se usan sin disolvente adicional, esto tiene la ventaja de que tras finalizar la reacción de polimerización únicamente deben separarse la fase líquida continua y las partículas de polímero uno de otro mediante una separación de sólido/líquido discrecional y deben secarse las partículas a continuación. El secado puede realizarse por ejemplo mediante gasificado con nitrógeno. Sin embargo es también posible cualquier otro tipo de secado discrecional que el experto conozca. Según esto ha de prestarse atención únicamente a que la atmósfera en la que se secan las partículas de polímero sea inerte.

35 Las reacciones que se realizan para la preparación de polímeros con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden ser todas las reacciones mediante las cuales pueden prepararse polímeros. Así puede aplicarse el procedimiento, por ejemplo, para polimerizaciones iónicas o por radicales, poliadiciones o policondensaciones. En particular con el uso del procedimiento para policondensaciones es especialmente ventajoso cuando la fase líquida continua contiene el mismo líquido que se separa también en la policondensación.

40 Dependiendo del polímero que va a prepararse, el líquido que contiene monómeros y/u oligómeros puede contener solo un tipo de monómeros y/u oligómeros o distintos monómeros y/u oligómeros. Cuando están contenidos distintos monómeros y/u oligómeros, entonces pueden presentar éstos o bien distintos grupos funcionales, que reaccionan entre sí y así forman una cadena o se usan monómeros y comonómeros para la preparación de copolímeros. De manera especialmente preferente se usa el procedimiento para la preparación de poliamidas. En la preparación de poliamidas reaccionan habitualmente dos unidades monoméricas distintas para dar el polímero. A continuación se designan las distintas unidades monoméricas como monómero y comonómero. El líquido que contiene monómeros contiene en particular monómeros y comonómeros, que reaccionan entre sí para dar el polímero.

El procedimiento se define además en las reivindicaciones 7 a 9.

50 En la preparación de poliamidas se seleccionan los monómeros por ejemplo del grupo que está constituido por caprolactama, caprolactona y laurilactama y los comonómeros se seleccionan del grupo que está constituido por caprolactama, caprolactona, laurilactama, politetrahidrofurano y aminocaprolactama.

Además de la preparación de poliamidas es posible sin embargo también la preparación de cualquier otro polímero. Así puede usarse el procedimiento de acuerdo con la invención o un reactor tubular en particular también para la preparación de poli(met)acrilatos, tal como se usan éstos por ejemplo como superabsorbentes.

Además puede usarse el procedimiento de acuerdo con la invención o un reactor tubular también para la preparación de poliestireno, polivinilpirrolidona, poliacrilamida, poli(alcohol vinílico), poli(ácido acrílico), polivinilaminas, poli(ácido maleico), poli(acrilato de butilo), policaprolactonas y poliuretanos termoplásticos.

5 En una forma de realización de la invención es también posible preparar partículas encapsuladas. Como materiales de encapsulación para la envoltura de las partículas de polímero encapsuladas son adecuados básicamente todos los materiales que no se disuelven o no se disuelven parcialmente por la fase líquida interna. Como materiales para la envoltura pueden usarse por ejemplo también homo- o copolímeros de los monómeros que van a polimerizarse, siempre que éstos se comporten como no solubles frente a la fase líquida interna. La fase líquida interna es a este respecto el líquido que contiene monómeros y/u oligómeros. Así es posible, por ejemplo, usar en la preparación de poliestireno un poliestireno ya polimerizado como material de envoltura. A este respecto puede usarse el poliestireno en forma de una masa fundida.

Además, en la preparación de polímeros a base de N-vinilpirrolidona puede usarse una polivinilpirrolidona como material de envoltura, pudiéndose usar la polivinilpirrolidona en forma de una solución. También son adecuados polímeros termoplásticos como polietersulfonas, polisulfonas o policaprolactonas.

15 Además son adecuados como materiales de envoltura ceras como cera de parafina, que pueden gotearse en forma de una masa fundida.

Los polímeros pueden usarse como solución acuosa o en forma de una masa fundida. A este respecto pueden presentar los materiales de envoltura puntos de fusión en el intervalo de 20 a 220 °C, preferentemente en el intervalo de 60 a 200 °C.

20 Para obtener partículas de polímero encapsuladas, se introducen gota a gota preferentemente gotas dobles en la fase líquida continua, presentando las gotas dobles un núcleo constituido por el líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros y una envoltura externa de un material de encapsulación o un precursor del material de encapsulación. Las gotas dobles deben generarse a este respecto preferentemente como gotas mononucleares. En una gota doble de este tipo se encuentra el núcleo centrado en el interior de la microcápsula y se envuelve por el revestimiento. Los dispositivos adecuados, con los que pueden generarse tales gotas dobles, son por ejemplo boquillas de varias sustancias, preferentemente aquellas con desintegración del chorro laminar. En particular son adecuadas las boquillas de rendija anular. Las boquillas de rendija anular de este tipo comprenden en general una boquilla interna que se encuentra centrada, por la que se conduce el líquido que contiene monómeros y/u oligómeros como material de núcleo y una rendija de boquilla anular dispuesta de manera concéntrica con respecto a esto para el material de encapsulación o el precursor del material de encapsulación. Las boquillas de varias sustancias pueden accionarse también de modo que la formación de gotas se realiza mediante desintegración de chorro laminar.

35 La formación de gotas puede estar asistida, por ejemplo, mediante la aplicación de una oscilación, por ejemplo de una oscilación sinusoidal. En este denominado procedimiento de vibración se excita toda la boquilla de varias sustancias mediante un excitador oscilante. Las frecuencias pueden encontrarse a este respecto en el intervalo de 50 a 20.000 Hz. Las gotas dobles formadas de esta manera pueden solidificarse tras abandonar el reactor o bien en una pila de curado o pueden atravesar un segmento de refrigeración para solidificar el material de revestimiento.

40 Debido a la envoltura no es necesario que los monómeros y/u oligómeros, que están contenidos en el interior de la envoltura, se hagan reaccionar ya completamente en el reactor para dar polímeros. La polimerización posterior puede realizarse también a continuación de la solidificación de la envoltura o en cualquier otro momento posterior.

Ejemplos

Ejemplo 1

45 Una solución al 17-19 % que contiene caprolactamato de Na en caprolactama (Brüggolen C20 de la empresa Brüggemann) se mezcla con una solución que contiene diisocianato bloqueado en caprolactama. La solución que contiene el diisocianato bloqueado contiene aproximadamente un 17 % de grupos NCO (Brüggolen C10 de la empresa Brüggemann). Las dos soluciones se mezclan entre sí en una proporción de 7 con respecto a 1.

Mediante un capilar se añade gota a gota la mezcla en aceite blanco caliente a 130 °C. La distancia entre el capilar y el aceite blanco asciende a 50 mm.

50 El aceite blanco está contenido en una columna de vidrio de 1500 mm de altura, en la que se bombea el aceite blanco en círculo de arriba abajo y se conduce a través de un filtro para la deposición de sólidos.

El tiempo de permanencia de las gotas individuales en la columna de vidrio asciende a 20 segundos. Un análisis de las partículas de polímero extraídas da como resultado un contenido en caprolactama residual del 2 %, un índice de viscosidad (VZ), medido según la norma DIN 1628-1 con un viscosímetro Ubbelohde tipo DIN-II con una constante

capilar de 0,0996, a una temperatura de 25 °C y ácido sulfúrico al 96 % como disolvente, de 120 ml/g y un tamaño de partícula promedio de 750 µm.

Ejemplo 2

5 Se realiza una reacción tal como se describe en el ejemplo 1, sin embargo asciende el tiempo de permanencia de las gotas en la columna de vidrio a 50 segundos. En este caso asciende el contenido residual de caprolactama al 1 %, el índice de viscosidad se encuentra en 170 ml/g y el diámetro de partícula promedio asciende igualmente a 750 µm.

Ejemplo 3

10 A diferencia del ejemplo 2 se realiza un tiempo de permanencia más largo en el filtro. En este caso resulta un contenido en caprolactama residual del 0,4 %, el índice de viscosidad se encuentra en 170 ml/g y el diámetro de partícula promedio en 750 µm.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de polímeros a partir de monómeros y/u oligómeros, en el que un líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros se introduce gota a gota en una fase líquida continua en un reactor, en el que la fase líquida continua no es miscible con el líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros, y los monómeros y/u oligómeros reaccionan en la fase líquida continua para dar el polímero, en el que el líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros se conforma fuera de la fase líquida continua para dar gotas, que se introducen a continuación en la fase líquida continua, caracterizado por que el reactor está configurado como reactor tubular.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que las gotas del líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros y la fase líquida continua fluyen en contracorriente.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que las gotas del líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros y la fase líquida continua fluyen en corriente directa.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros se conforma mediante al menos una boquilla o mediante perforaciones en una placa de formación de gotas para dar gotas.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el líquido que contiene monómeros contiene monómeros y comonómeros, que reaccionan entre sí para dar el polímero.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado por que los monómeros se seleccionan del grupo que está constituido por caprolactama, caprolactona y laurilactama y los comonómeros se seleccionan del grupo que está constituido por caprolactama, caprolactona, laurilactama, politetrahidrofurano y aminocaprolactama.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que en la fase líquida continua se introducen gota a gota gotas dobles, en el que las gotas dobles presentan un núcleo constituido por el líquido que contiene los monómeros y/u oligómeros y una envoltura exterior de un material de encapsulación o un precursor del material de encapsulación.
- 25 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por que el material de encapsulación contiene homo- o copolímeros de los monómeros usados, en el que los homo- o copolímeros no son solubles en el líquido que contiene los monómeros, contenido en el núcleo.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, caracterizado por que las gotas dobles se generan mediante una boquilla de rendija anular.
- 30 10. Reactor tubular para la realización del procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende un tubo por el que fluye una fase líquida continua, así como medios para la generación de gotas a partir de un líquido que contiene monómeros y/u oligómeros, que no es miscible con la fase líquida continua, en el que los medios para la generación de gotas están dispuestos de modo que las gotas se generan fuera de la fase líquida continua y a continuación se introducen en la fase líquida continua.
- 35 11. Reactor tubular de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado por que como medio para la generación de gotas se usan boquillas o una placa de formación de gotas que contiene perforaciones.
12. Reactor tubular de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, caracterizado por que la distancia entre los medios para la generación de gotas y la fase líquida continua se encuentra en el intervalo de 20 a 500 mm.
- 40 13. Reactor tubular de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado por que los medios para la generación de gotas están dispuestos por encima de la fase líquida continua, de modo que las gotas caen desde los medios para la generación de gotas en la fase líquida continua.
- 45 14. Uso del procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9 o de un reactor de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 13 para la preparación de poliamidas, poliestireno, poli(met)acrilatos, poli(acrilamida, poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona, poli(ácido acrílico), polivinilaminas, poli(ácido maleico), poli(acrilato de butilo), policaprolactonas y poliuretanos termoplásticos.